

10/534524

JC20 Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

DOCKET NO.: 271771US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Tetsuji KITO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14448

INTERNATIONAL FILING DATE: November 13, 2003

FOR: COSMETIC COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

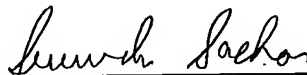
**COUNTRY**  
Japan

**APPLICATION NO**  
2002-330609

**DAY/MONTH/YEAR**  
14 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14448. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005  
PATENT COOPERATION TREATY  
0/534524

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

FURUYA, Satoshi  
Hamacho-Hanacho Building 6th Floor  
2-17-8, Nihonbashi-Hamacho  
Chuo-ku, Tokyo 103-0007  
Japan

Date of mailing (day/month/year) 16 January 2004 (16.01.2004)	
Applicant's or agent's file reference 03034PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP2003/014448	International filing date (day/month/year) 13 November 2003 (13.11.2003)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 14 November 2002 (14.11.2002)
Applicant KAO CORPORATION et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

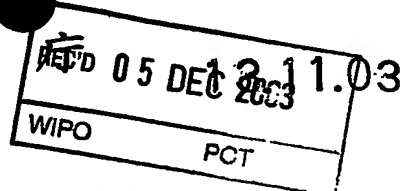
<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 Nove 2002 (14.11.2002)	2002-330609	JP	05 Dece 2003 (05.12.2003)

<p style="text-align: center;">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 338.90.90</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">Fabienne LAMPIS (Fax 338 9090)</p> <p>Telephone No. (41-22) 338 9506</p>
---	---

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

10/534524  
PCT/JP03/14448

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-330609

[ST.10/C]:

[JP2002-330609]

出 願 人

Applicant(s):

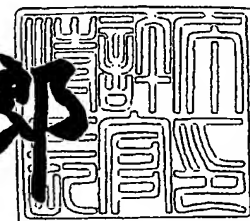
花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048808

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0209

【提出日】 平成14年11月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 鬼頭 哲治

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 南部 博美

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 浜口 剛史

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化粧料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び水を含有する、乳化化粧料組成物。

【請求項 2】 表面疎水化吸水性ポリマー粒子の平均粒径が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である、請求項 1 記載の乳化化粧料組成物。

【請求項 3】 表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水量が、 $5 \sim 100 \text{ g/g}$ である請求項 1 又は 2 記載の乳化化粧料組成物。

【請求項 4】 粘度が、 $1,000 \sim 500,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である請求項 1 ～ 3 いずれかの項記載の乳化化粧料組成物。

【請求項 5】 水の含有量が、 $30 \sim 95$  質量%である請求項 1 ～ 4 いずれかの項記載の乳化化粧料組成物。

【請求項 6】 表面疎水化吸水性ポリマー粒子が、吸水性ポリマー粒子の表面が 1 種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆されてなるものである請求項 1 ～ 5 いずれかの項記載の乳化化粧料組成物。

【請求項 7】 制汗剤用である請求項 1 ～ 6 いずれかの項記載の乳化化粧料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、皮膚外用剤として有用な乳化化粧料組成物、特に制汗剤用乳化化粧料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、汗をかく部位、特に腋は汗によるべたつきが肌の感触を悪くし、また不快臭が発生するために、制汗効果のある化粧料が使用されている。特に、制汗効果を示す主成分としてアルミニウム化合物が使用されている（特許文献 1 参照）。しかしながら、きしみ感があるため感触的に満足できるものではなかった。

## 【0003】

一方、皮膚の乾燥を抑える目的で、グリセリン等の保湿成分を配合する、顔あるいは全身用の乳化化粧料が使用されている。しかし、このような化粧料を塗布した後、汗をかいた場合、乳化化粧料には制汗能が無いため、グリセリン等の保湿成分に由来して、未塗布の状態以上にべたつき感があった。

## 【0004】

また特許文献2には、吸水性ポリマー及びジメチルポリシロキサンを含有する油中水型乳化化粧料が開示されている。しかし、ここで用いられている吸水性ポリマーは、表面が疎水化されておらず、吸汗後にべたつきの感触が残るという問題があった。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開昭52-99236号公報

## 【特許文献2】

特開平5-70322号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、保湿感を有しながら、制汗作用のある乳化化粧料組成物を提供することである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び水を含有する、乳化化粧料組成物、特に制汗剤用の乳化化粧料組成物を提供する。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

## 〔表面疎水化吸水性ポリマー粒子〕

本発明に用いられる表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の少なくとも表面の一部が、疎水化された吸水性ポリマー粒子であればよい。このような表面疎水化吸水性ポリマー粒子として、例えば、(1) 吸水性ポリマー粒

子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、(2) 吸水性ポリマー粒子の表面が、疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、(3) 吸水性ポリマー粒子の表面が、フッ素系界面活性剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、(4) 吸水性ポリマー粒子の表面が、シランカップリング剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子等が挙げられる。これらの中では、吸水性ポリマー粒子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子が好ましい。

## 【0009】

本発明の表面疎水化吸水性ポリマー粒子の形状については、特に限定はなく、真球状、卵型、塊状等が挙げられ、その他、鱗片状、板状、繊維状、微粒子集合体状（造粒状）、不定形状のいずれも用いることができる。好ましくは、入手しやすさから、真球状、卵型、塊状であり、更に、感触的に好ましいことから真球状である。これらは、多孔質であってもよい。

## 【0010】

本発明の表面疎水化吸水性ポリマー粒子が、真球状、卵型、塊状の場合、平均粒径は、皮膚に塗布し乾かした後にきしみ感が生じず、また皮膚に塗布したときにざらざら感を与えず、皮膚上でこすられた場合脱落しにくく、あるいは肌上にある吸水性ポリマー粒子の粉体が見えず、白残りしないという観点から、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、上限は、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径は、光散乱式粒径測定装置（例えば、コールター社製LS-230型（シクロヘキサン溶媒中））にて、測定することにより得られる水膨潤していない粒径である。

## 【0011】

本発明の表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水量は、 $5\text{g/g}$ 以上が好ましく、 $10\text{g/g}$ 以上が更に好ましい。上限は好ましくは $100\text{g/g}$ 以下、更に好ましくは $50\text{g/g}$ 以下、特に好ましくは $30\text{g/g}$ 以下である。この範囲では十分な制汗能を得ることができ、吸水性ポリマーが肌上で汗を吸っても、ぬめり



感を与えず、また皮膚上から脱落しにくい。吸水量は、各試料 5 g に水 1000 ml を加え、30 分間懸濁攪拌（100 回／分、25℃）後、2,000 G、30 分間の遠心分離を行い、上清を静かに捨てた後、重量を測定し、初期試料重量との差から求めることができる。

#### 【0012】

表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、後述するように、（イ）親水性ビニルモノマーの重合時に、1 種以上の官能基を有するシリコン化合物やフッ素系界面活性剤等を存在させて、表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法、（ロ）親水性ビニルモノマー重合後の吸水性ポリマー粒子、又は天然ポリマー等の予め得られた吸水性ポリマー粒子から表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法等により得ることができる。

#### 【0013】

表面疎水化吸水性ポリマー粒子に用いられる吸水性ポリマーとしては、水分を吸収する作用を有するポリマーであれば、天然ポリマー、半合成ポリマー、合成ポリマーのいずれも用いることが出来る。吸水性を有するためには架橋構造を有するポリマーが好ましく、そのようなポリマーとしては、後述する架橋方法による（共）重合体の架橋体、又は水素結合もしくは疎水結合を介した架橋、部分的な結晶構造に由来した架橋、ヘリックス構造等に由来した架橋等を有する（共）重合体である（但し、（共）重合体とは、重合体又は共重合体を意味する）。

#### 【0014】

例えば、天然ポリマー、半合成ポリマーとして、澱粉、カラギーナン、ゼラチン、寒天、ドラガントゴム、ビスコース、セルロース（例えば、結晶性セルロース）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、又はそれらの架橋体、例えば澱粉-（メタ）アクリル酸塩グラフト共重合体（又は架橋体）（但し、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物を意味する）等を挙げることができる。

#### 【0015】

合成ポリマーとして、親水性ビニルモノマー、例えばアニオン性モノマーもし

くはその塩、ノニオン性親水性基含有モノマー、アミノ基含有不飽和モノマーもしくはその中和物あるいは四級化物の（共）重合体の架橋体を挙げることができる。親水性ビニルモノマーが、親水性とは、100gの水中（20℃）、溶解度が、好ましくは6質量%以上のものであり、より好ましくは20質量%を超えるものである。合成ポリマーの製造に用いられるモノマーの例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性モノマーもしくはその塩；（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有モノマー；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和モノマー又はその酸中和物もしくはその四級化物等を具体的に挙げることができる。酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等が挙げられ、四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。対イオンとして、塩素等のハロゲンイオンや、メトサルフェート等の有機アニオンが挙げられる。また、得られる重合体の親水性を極度に阻害しない程度に、アクリル酸エステル類やスチレン等の疎水性ビニルモノマーを、全モノマーの、好ましくは0～50質量%、更に好ましくは0～20質量%の割合で併用して共重合することもできる。

#### 【0016】

疎水性ビニルモノマーが、疎水性とは、100gの水中（20℃）、溶解度が、好ましくは6質量%未満のものである。下限は特に無いが、0.01質量%以

上であってもよい。

【0017】

モノマー成分としてはこれらのうちから1種又は2種以上を選択して用いることができるが、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマーである（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸もしくはその塩の（共）重合体の架橋体が、吸水能力が高く、入手し易く、好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマー以外に、他のモノマーも共重合することができる。

【0018】

吸水能力を高くするためには、親水性ビニルモノマーの配合量は、吸水性ポリマー粒子を構成する全モノマーの好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。

【0019】

吸水性ポリマー粒子は、好ましくは、親水性ビニルモノマー及び／又はその塩の重合体又は共重合体の架橋体であり、更に好ましくは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマー及び／又はその塩の重合体又は共重合体の架橋体であり、特に好ましくはポリ（メタ）アクリル酸塩架橋体である。上記吸水性ポリマーは、各々単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0020】

また、「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等）、アンモニウム塩（第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等）等が挙げられる。中でもナトリウム塩が最も安価であり好ましい。ここで、上記吸水性ポリマー粒子の中和度は、該吸水性ポリマー中の酸基のモル数に基づいて、好ましくは0.01～100%、更に好ましくは1～99%、特に好ましくは40～95%である。尚、本発明において、「中和度」とは、該吸水性ポリマー中の酸基のうちの塩を構成しているものの割合（モル基準）、即ち、
$$\left( \text{塩を構成している酸基のモル数} \right) / \left( \text{塩を構成し得るフリーの酸基及び塩を構成している酸基の全体のモル数} \right) \times 100 (\%)$$
をいう。

【0021】

上記（共）重合体の架橋体を形成させる方法として、（a）重合時の自己架橋、（b）多官能性モノマーとの共重合、（c）放射線の照射 等の方法により架橋した共有結合性架橋、及び（d）多価金属イオンを介したイオン結合性架橋が挙げられる。これらの中でも、架橋構造の安定性、製造し易さの点から（b）が好ましく、多官能性モノマーとして少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマー、及び分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物（以下、両者併せて架橋剤という）が挙げられる。

## 【0022】

少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミドが更に好ましい。

## 【0023】

分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが更に好ましい。

## 【0024】

架橋剤の使用量は、架橋剤の種類、架橋方法によっても異なるが、吸水性ポリマー粒子を構成する全モノマー量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、更に好ましくは0.01質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、上限は、好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。0.001質量部以上では、得られる吸水性ポリマーの水可溶性成分量の割合が少なくなるため、吸水量が維持でき、一方、20質量部以下であれば、架橋密度が適度となり、得られる吸水性ポリマーの吸水量も充分となる。

## 【0025】

以下に好ましい表面疎水化吸水性ポリマー粒子を具体的に記載する。

## 【0026】

(1) 吸水性ポリマー粒子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

1種以上の官能基を有するシリコン化合物は、吸水性ポリマー粒子表面に好ましくは化学結合、更に好ましくは共有結合及び／又はイオン結合できる官能基を1つ以上有する、少なくとも2個以上のケイ素原子を含むシリコン化合物である。

#### 【0027】

表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコン化合物で、化学的な結合により被覆されていることが好ましい。これにより、化粧料中に配合されても、シリコン化合物が吸水性ポリマー粒子の表面に安定に存在することができる。化学結合していることは、クロロホルム中で、シリコン変性ポリマー粒子（対クロロホルム10質量%）を2時間攪拌処理（30 r/min、50℃）し、遠心分離する洗浄工程を3回行っても、シリコン化合物が吸水性ポリマー粒子に存在していることで確認できる。

#### 【0028】

シリコン化合物の被覆量は、吸水膨潤粒子の表面のべとつきを抑えられる程度に少なくとも吸水性ポリマー粒子の粒子表面を被覆していることが好ましい。

#### 【0029】

1種以上の官能基を有するシリコン化合物の、吸水性ポリマー粒子中の存在量は、全ポリマー粒子（シリコン化合物を含めて）を100質量部とすると、下限は、好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上、特に好ましくは1質量部以上である。上限は、好ましくは30質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。

#### 【0030】

1種以上の官能基を有するシリコン化合物は、ポリマー粒子同士のゲルブロッキングや使用時のべとつき感を抑えるためには、疎水性であることが好ましい。特に、複数の種類の官能基を有するシリコン化合物であって、反応に寄与しない官能基を有する場合、疎水性であることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

ここで疎水性とは、100 g の水中、25℃での1種以上の官能基を有するシリコン化合物の溶解度が、10質量%以下、好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下のものである。下限は特に無いが、0.01質量%以上であってもよい。

## 【 0 0 3 2 】

1種以上の官能基を有するシリコン化合物の重量平均分子量は、好ましくは1000～50万、更に好ましくは3000～20万、特に好ましくは1万～20万である。この重量平均分子量の測定方法は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、クロロホルム溶離液、ポリスチレン換算）による。

## 【 0 0 3 3 】

官能基は、アミノ基、アンモニウム基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基又はラジカル重合性の不飽和基からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の官能基が好ましく、アミノ基及び／又はアンモニウム基であることが更に好ましい。これらの官能基は、シロキサンの側鎖、片末端及び／又は両末端のいずれに位置していてもよく、その混合物でも良い。

## 【 0 0 3 4 】

本発明に用いられる1種以上の官能基を有するシリコン化合物の代表例を以下に示す。

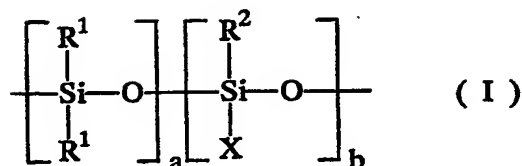
## 【 0 0 3 5 】

(1-1) アミノ基及び／又はアンモニウム基を有するシリコン化合物（以下、アミノ変性シリコンという）

アミノ変性シリコンは、下記一般式（I）で表わされる重合単位を有するものが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

【化 1】



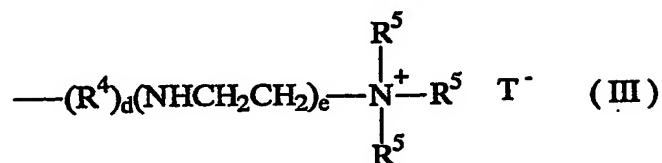
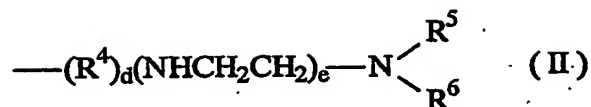
【0037】

〔式中、 $R^1$ は水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、複数個の $R^1$ は同一でも異なってもよい。 $R^2$ は $R^1$ 又はXのいずれかを示し、Xは $-R^3-Z$  ( $R^3$ は直接結合又は炭素数1～20の二価炭化水素基、Zは1～3級アミノ基含有基又は四級アンモニウム基含有基を示す) で表される反応性官能基を示す。 $a$ は2以上の数、 $b$ は1以上の数を示す。〕

一般式(I)中、 $R^1$ は、互いに独立して、水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基、例えばアルキル基もしくはフェニル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、更に好ましくはメチル基である。 $R^3$ は、好ましくは炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、より好ましくはトリメチレン基又はプロピレン基である。 $a$ 及び $b$ は、それぞれ重合単位の繰り返し数を示し、 $a$ は2～1000の数が好ましく、 $b$ は1～50の数が好ましい。また、Zは、下記の一般式(II)又は一般式(III)で表わされるアミノ基又はアンモニウム基含有基が好ましい。

【0038】

【化 2】



[式中、 $\text{R}^4$  は  $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$

又は  $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{---}$  を示し、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  はそれぞれ水素原子

又は 1 価の炭化水素基を示し、 $d$  及び  $e$  はそれぞれ 0～6 の整数

を示し、 $\text{T}^-$  はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]

【0039】

また、一般式(III)において、複数個の  $\text{R}^5$  は同一でも異なってもよい。また  $\text{T}^-$  の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、メトサルフェート、エトサルフェート、メトフオスフェート、エトフオスフェート等の有機アニオンが挙げられる。

【0040】

一般式(I)中、好ましいX基は、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH}_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---NH}_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^-$  であり、更に好ましくは、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---NH}_2$  である。

【0041】

アミノ変性シリコンの重量平均分子量は、好ましくは 3000～20万であり、アミン当量は、吸水性ポリマーのアニオン性官能基と反応し易く、またシリコン化合物が疎水性であるためには、好ましくは 250～10000 g/mol、更に好ましくは 1000～5000 g/mol である。即ち、アミノ基又はアン



モニウム基のポリマー中の存在量は、好ましくは0.1～4 mmol/g、更に好ましくは0.2～1 mmol/gである。アミン当量はエタノール等の溶媒中、濃度既知の塩酸で滴定することができる。

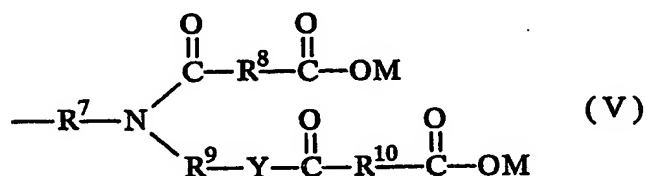
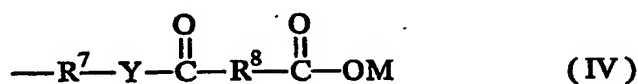
## 【0042】

(1-2) カルボキシ基を有するシリコン化合物（以下、カルボキシ変性シリコンという）

カルボキシ変性シリコンは、ケイ素原子とカルボキシ基とが飽和炭化水素で結合している化合物、並びに特開2002-114849号公報に記載されているカルボキシ基及び／又はその塩が、一般式(IV)及び(V)の少なくともいずれか一方で表わされる構造で、ケイ素原子に結合しているオルガノポリシロキサン化合物が好ましい。

## 【0043】

## 【化3】



## 【0044】

〔式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数2～22の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基もしくはアルケニレン基、又はアリーレン基を示す。Yは—O—又は—NH—基を示す。Mは水素原子、金属、アンモニウム、総炭素数1～22のアルキルもしくはアルケニルアンモニウム、炭素数1～22のアルキルもしくはアルケニル置換ピリジニウム、総炭素数1～22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸を示す。〕

また、特開平6-1711号公報に記載されているカルボキシ基及びアンモニウム基の両官能基を有する両性イオノマーシロキサンも、好ましく用いることが

できる。

【0045】

カルボキシ変性シリコーンの重量平均分子量は、好ましくは、3000～20万である。カルボキシ当量は、吸水性ポリマーのカチオン性官能基と反応しやすく、シリコーン化合物が疎水性であるためには、好ましくは250～10000 g/mol、更に好ましくは1000～5000 g/molである。即ち、カルボキシ基のポリマー中の存在量は、好ましくは0.1～4 mmol/g、更に好ましくは0.2～1 mmol/gである。カルボキシ当量は、エタノール等の溶媒中、濃度既知のNaOHで滴定することにより求めることができる。

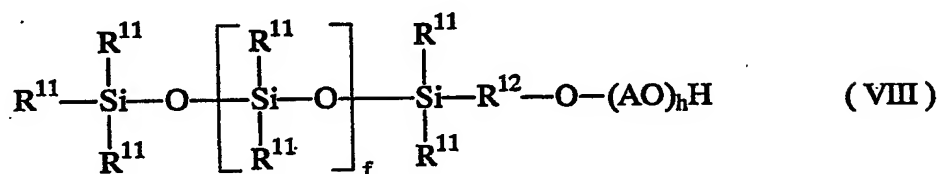
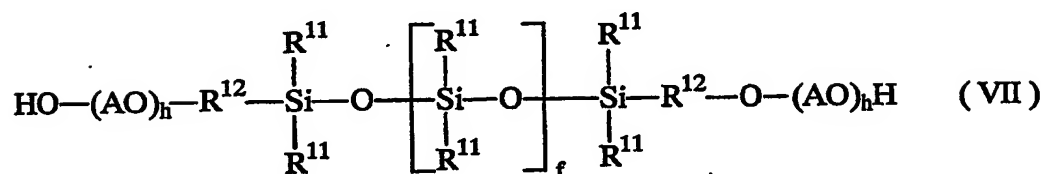
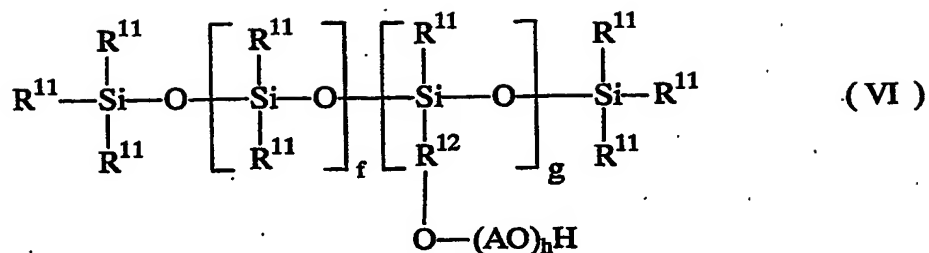
【0046】

(1-3) ヒドロキシ基を有するシリコーン化合物（以下、ヒドロキシ変性シリコーンという）

ヒドロキシ変性シリコーンとして、下記一般式(VI)で表される分岐型シリコーン、下記一般式(VII)で表される両末端型シリコーン、下記一般式(VIII)で表される片末端型シリコーン、特開平5-112424号公報に記載のアルキルグリセリルエーテル変性シリコーン等を挙げることができる。

【0047】

【化 4】



【0048】

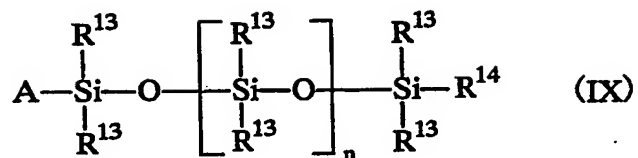
〔式中、R<sup>11</sup>は同一又は異なって炭素数1～3のアルキル基を示し、メチル基が好ましい。R<sup>12</sup>は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキレン基を示し、トリメチレン基が好ましい。AOは同一又は異なって、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、f及びgは、それぞれ1以上の整数を示し、hは0又は1以上の整数を示す。〕

(1-4) エポキシ基を有するシリコン化合物（以下、エポキシ変性シリコンという）

エポキシ変性シリコンとして、一般式(IX)で表される、片末端及び／又は両末端エポキシ基含有シリコン化合物が好ましく挙げられる。

【0049】

【化5】



【0050】

〔式中、 $\text{R}^{13}$ はそれぞれ同一又は異なって1価の炭化水素基、 $\text{R}^{14}$ はエポキシ含有基又は1価の炭化水素基、 $\text{A}$ はエポキシ含有基、 $n$ は1～10000の数を示す。〕

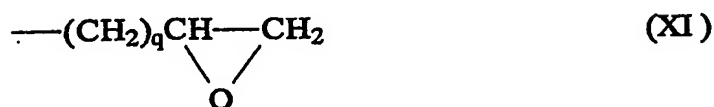
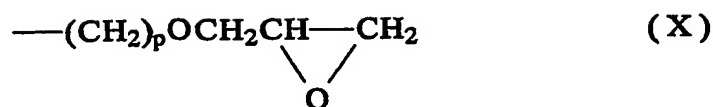
$\text{R}^{13}$ で表される1価の炭化水素としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のフッ素原子置換アルキル基等が挙げられる。 $\text{R}^{13}$ は全てが同一であっても異なってもよいが、すべての $\text{R}^{13}$ がメチル基であることが望ましい。

【0051】

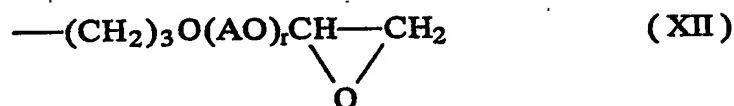
一般式(IX)中、 $\text{A}$ で表されるエポキシ含有基としては特に制限はないが、具体的には下記一般式(X)～(XII)で表される基が挙げられる。

【0052】

【化6】



〔式中、p, qはそれぞれ1以上の整数を示す。〕



〔式中、rは1以上の整数を示し、r個のAOは同一又は異なっており、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を示す。〕

【0053】

一般式(IX)において、 $R^{14}$ が、 $R^{13}$ と同じものである場合は、片末端エポキシ基含有シリコンとなり、Aと同じものである場合は、両末端エポキシ基含有シリコンとなる。

【0054】

エポキシ変性シリコンとしては、 $R^{14}$ が、 $R^{13}$ と同じである片末端エポキシ基含有シリコンが好ましく、炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のフッ素原子置換アルキル基等が挙げられ、メチル基であることが好ましい。

【0055】

一般式(IX)中、nは、1～500が好ましく、5～100が更に好ましく、10～50が特に好ましい。

【0056】

(1-5) ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物

ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物として、特開平11-1

81003号公報に記載の片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物が好ましく挙げられる。

## 【0057】

(2) 吸水性ポリマー粒子の表面が、疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

この表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の表面が1種類以上の疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆されてなる吸水性ポリマー粒子である。

## 【0058】

吸水膨潤粒子の表面のべとつきを抑えられる程度に少なくとも吸水性ポリマー粒子の粒子表面の一部を被覆していることが好ましい。

## 【0059】

疎水性ビニルモノマーの重合体の、表面疎水化吸水性ポリマー粒子中の存在量は、吸水性ポリマー粒子100質量部に対し、下限は、好ましくは1質量部以上、更に好ましくは5質量部以上、特に好ましくは10質量部以上である。上限は、好ましくは1000質量部以下、更に好ましくは400質量部以下、特に好ましくは200質量部以下である。この範囲であれば、吸水後のべとつき感がなく、また吸水速度もとくに阻害されることがなく好ましい。

## 【0060】

本発明に用いられる疎水性ビニルモノマーは、重合により疎水性重合体を得られる重合性モノマーであり、一般的なラジカル重合開始剤や紫外線照射等の重合法により重合することができる。

## 【0061】

疎水性ビニルモノマーは、前記で定義した疎水性を有するモノマーであり、通常のラジカル重合性の疎水性ビニルモノマーが好適に用いられる。かかるモノマーの具体例として、例えば、スチレン、酢酸ビニル、ジビニルベンゼン、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ドデセニル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸パルミチル、アクリル酸ヘキサデセニル、アクリル酸ステアリ

ル、アクリル酸オクタデセニル、アクリル酸ベヘニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデセニル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸ヘキサデセニル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸オクタデセニル、メタクリル酸ベヘニル等のメタクリル酸エステル類、トリフルオロエチルメタクリレート等のフッ素系単量体、シリコーンマクロモノマー等が挙げられる。これらの疎水性モノマーは1種以上を使用することが出来る。これらの中で、スチレン、アルキル基の炭素数1~22のアルキル(メタ)アクリレートが、疎水性が高く、モノマーが入手し易く、好ましい。

## 【0062】

本発明に用いられる疎水性重合体の重量平均分子量は、好ましくは1000~50万、更に好ましくは3000~20万、特に好ましくは1万~20万である。この重量平均分子量の測定方法は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ポリスチレン換算)による。カラムは、昭和電工製、Shodex KF-806。

## 【0063】

また、得られる重合体の疎水性を極度に阻害しない程度に、生成する重合体の吸水性ポリマーへの接着性を向上させる目的で、前述の親水性ビニルモノマーを共重合させてもよい。

## 【0064】

そのような親水性ビニルモノマーは、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、クロロメチルスチレン、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。これらの親水性ビニルモノマーは1種以上を使用することができる。親水性ビニルモノマーの使用量は、疎水性ビニルモノマーの重合体を構成する全モノマーに対して、

好ましくは0～50質量%、更に好ましくは0～20質量%である。

【0065】

(3) 吸水性ポリマー粒子の表面が、フッ素系界面活性剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

フッ素系界面活性剤の親水部は、アニオン、ノニオン、カチオン又は両性の4種類何れを用いてもよく、疎水部は、フルオロカーボン鎖又はパーフルオロカーボン鎖を用いることができる。吸水性ポリマー粒子表面と反応することが出来る官能基を持つことが好ましく、親水部はアニオン、カチオン又は両性であることが好ましく、カチオン又は両性のものが更に好ましい。また、疎水部である炭素鎖は、直鎖であっても分枝鎖状であってもよい。例えば、次のようなフッ素系界面活性剤が挙げられる。

【0066】

フルオロアルキル ( $C_2 \sim C_{10}$ ) カルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[フルオロアルキル ( $C_6 \sim C_{11}$ ) オキシ]-1-アルキル ( $C_3 \sim C_4$ ) スルホン酸ナトリウム、3-[ $\omega$ -フルオロアルカノイル ( $C_6 \sim C_8$ ) -N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド) プロピル]-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、フルオロアルキル ( $C_{11} \sim C_{20}$ ) カルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸 ( $C_7 \sim C_{13}$ )、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル ( $C_4 \sim C_{12}$ ) スルホン酸塩 (Li, K, Na)、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル ( $C_6 \sim C_{10}$ ) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル ( $C_6 \sim C_{10}$ ) -N-エチルスルホニルグリシン塩 (K)、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキル ( $C_6 \sim C_{16}$ ) エチルリン酸エステル、パーフルオロアルキル第四級アンモニウムヨウ化物 (商品名 フロラードFC-135、住友スリーエム株式会社製カチオン性フッ素系界面活性剤)、パーフルオロアルキルアルコキシレート (商品名 フロラードFC-171、住友スリーエム株式会社製ノニオ



ン性界面活性剤)、パーフルオロアルキルスルホン酸カリウム塩(商品名 フロラードFC-95およびFC-98、住友スリーエム株式会社製アニオン性界面活性剤)。

## 【0067】

(4) 吸水性ポリマー粒子の表面が、シランカップリング剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

シランカップリング剤として、特開昭61-211305号公報記載のシランカップリング剤を用いることができる。

## 【0068】

好ましい具体例として、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

## 【0069】

## [表面疎水化吸水性ポリマー粒子の製造法]

(イ) 親水性ビニルモノマーの重合時に、1種以上の官能基を有するシリコン化合物やフッ素系界面活性剤等を存在させて、表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法

吸水性ポリマー粒子に、親水性ビニルモノマーの重合体を用いる場合、親水性ビニルモノマー及び架橋剤の重合方法としては、如何なる方法を採用してもよいが、親水性ビニルモノマーの水溶液(好ましくは濃度1~70質量%)を重合させる方法が好ましく、例えば、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、パール重合法等の各種の方法を採用することができる。中でも、重合時の作業性や、得られる吸水性ポリマー粒子の吸水性能の点から、水溶液重合法又は逆相懸濁重合法が好ましく、吸水性ポリマー粒子の吸水性能が高い点から、逆相懸濁重合法が特に好ましい。親水性ビニルモノマーの重合温度は20~120℃であることが好ましく、重合時間は20~180分であることが好ましい。

## 【0070】

重合開始剤は、水溶性ラジカル重合開始剤、例えば過酸化物、ハイドロパーオキシド、あるいはアゾ化合物等が既知の量で用いられる。これらの重合開始剤は、2種以上を混合して使用することも可能であり、更には、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等を加えてレドックス系重合開始剤として使用することも可能である。必要に応じて、油溶性ラジカル重合開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシド系開始剤、アゾビス（イソブチロニトリル）、アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（ジメチルイソブチレート）、アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ系開始剤も用いることができる。

## 【0071】

水溶性重合開始剤の使用量は、親水性ビニルモノマーに対して0.03～5質量%が好ましく、0.1～2質量%が更に好ましい。

## 【0072】

親水性ビニルモノマーを、油相（溶剤）中に分散安定化させるために分散剤を使用する。表面疎水化吸水性ポリマー粒子を製造するためには、前述の1種以上の官能基を有するシリコン化合物あるいは前述のフッ素系界面活性剤を分散剤として用いることが好ましい。後述の他の分散剤と併用してもよい。シリコン化合物中、分散剤として好ましいものは、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有するシリコン化合物である。

## 【0073】

分散剤は、吸水性ポリマー粒子を構成する全ビニルモノマー100質量部に対して、0.5～30質量部が好ましく、1～10質量部が更に好ましく、1～7質量部存在させることが特に好ましい。

## 【0074】

併用できる他の分散剤としては、一般のアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の界面活性剤、天然、半合成及び合成ポリマー等が挙げられる。例えば

、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム、ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム等のアニオン性界面活性剤；トリメチルスチアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等のカチオン性及び両性の界面活性剤；ショ糖モノステアレート、ショ糖ジラウレート等のショ糖脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステルのポリオキシアルキレン付加物等のノニオン性界面活性剤；デンプン及びその誘導体、エチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル等のセルロース誘導体等の天然及び半合成ポリマー；ポリビニルアルコール及びその誘導体、マレイン化ポリブタジエン、スチレンージメチルアミノエチルメタクリレート４級塩等の合成ポリマーが挙げられる。

## 【 0 0 7 5 】

逆相懸濁重合法に用いる溶剤は、好ましくは、炭化水素系溶剤もしくはシリコーン系溶剤又はそれらの混合物である。炭化水素系溶剤として、ヘキサン、ヘプタン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、水添トリイソブチレン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が例示され、シリコーン系溶剤として、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等が例示される。これらの中でヘキサン、シクロヘキサンが特に好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

重合後、反応系中の水もしくは溶剤を留去する前に、架橋剤を後から添加して、好ましくは40～150℃に加熱し、表面架橋させても良い。

## 【 0 0 7 7 】

(ロ) 親水性ビニルモノマー重合後の吸水性ポリマー粒子又は天然ポリマー等の予め得られた吸水性ポリマー粒子から表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法

吸水性ポリマー粒子と、1種以上の官能基を有するシリコーン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤存在下、更に必要に応じ、架橋剤及び／

又はラジカル重合開始剤を加え、水存在下、好ましくは溶剤中、加熱する製造法が好ましい。水が存在することで、吸水性ポリマー粒子の官能基が解離し、1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤の官能基と反応し易くなる。1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤の存在量は、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、更に好ましくは0.01質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、上限は、好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。

## 【0078】

溶剤としては、前述の炭化水素系溶剤もしくはシリコン系溶剤又はそれらの混合物が好ましく用いられる。水の反応系中の存在量は、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、更に好ましくは10～100質量部である。水は反応後、留去等により脱水される。架橋剤は、使用する場合、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、更に好ましくは0.01～5質量部、特に好ましくは0.01～3質量部存在させる。

## 【0079】

ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物を用いる場合、前述の油性ラジカル重合開始剤を共に存在させることが好ましい。1種以上の官能基を有するシリコン化合物又はフッ素系界面活性剤は、直接、又は有機溶媒、界面活性剤もしくは分散剤で、可溶化もしくは乳化分散した溶液にし、場合によっては噴霧状で添加することができる。表面処理を円滑に行うための加熱は、40～150℃の範囲が好ましい。

## 【0080】

1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤の混合時期は、吸水性ポリマーの重合体の粉碎前又は粉碎後いずれでもよいが、より好ましくは、吸水性ポリマーを粉碎後、吸水性ポリマー粒子とし、必要に応じ乾燥などにより含水量を適当な範囲に調整し、例えばニーダー

中で混合させる。

【0081】

疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の重合中又は重合後の逆相懸濁重合溶液、すなわち溶剤中に吸水性ポリマー粒子が懸濁したスラリーに、疎水性ビニルモノマー及び前述の油溶性重合開始剤を添加し、重合させることにより得られるものが好ましい。溶剤としては、前述の炭化水素系溶剤もしくはシリコン系溶剤又はそれらの混合物が好ましく挙げられる。

【0082】

油溶性重合開始剤の使用量は、疎水性ビニルモノマーに対して0.03～5質量%が好ましく、0.1～2質量%が更に好ましい。重合開始剤はあらかじめ他の成分と混合溶解して使用されるが、残存モノマーを低減する目的から重合途中で溶剤等に希釈して、一括あるいは連続的に添加することが可能である。重合温度は20～120℃であることが好ましく、重合時間は20～180分であることが好ましい。

【0083】

本発明に用いられる表面疎水化吸水性ポリマー粒子としては、親水性ビニルモノマー及び架橋剤を、1種以上の官能基を有するシリコン化合物又はフッ素系界面活性剤の存在下、逆相懸濁重合法で、重合して得られるもの、吸水性ポリマー粒子と、1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤を、水存在下、加熱して得られるもの、又は親水性ビニルモノマー及び架橋剤を、水溶性重合開始剤及び分散剤の存在下、逆相懸濁重合させ、重合中又は重合後に、疎水性ビニルモノマー及び油溶性重合開始剤を添加し、重合して得られるものが好ましく挙げられる。

【0084】

〔乳化化粧料組成物〕

本発明の乳化化粧料組成物は、制汗剤であることが好ましく、肌用のローション、クリーム、乳液等として用いることが出来る。特に、身体用のボディーローションとして用いることが好ましい。乳化化粧料組成物としては、水中油型（O

／W)、油中水型(W／O)のいずれでもよいが、延びがよく、さっぱりとした感触を有し、制汗性能を高めるためには、O／W型であることが好ましい。特に、本発明の乳化化粧料組成物中の表面疎水化吸水性ポリマー粒子から水が蒸散することで、表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水力を回復させるためには、O／W型であることが好ましい。

## 【0085】

本発明の乳化化粧料組成物は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子を、好ましくは0.2～30質量%、更に好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは1～5質量%含有する(水膨潤していない状態での含有量)。

## 【0086】

本発明の乳化化粧料組成物においては、表面疎水化吸水性ポリマー粒子は組成物中の水により膨潤していることが好ましく、膨潤率は、好ましくは5～100 g／g、更に好ましくは7～75 g／g、特に好ましくは10～50 g／gである。このときの粒径は、好ましくは0.8～100 μm、更に好ましくは1.5～50 μm、特に好ましくは3～20 μmである。

## 【0087】

本発明の乳化化粧料組成物は、適性な粘度とするために、水を、好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上、好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下、特に好ましくは85質量%以下含有する。

## 【0088】

また、本発明の組成物は、乳化化粧料組成物であるので、下記に記載するように乳化剤と油剤を含有することが好ましい。

## 【0089】

本発明に用いられる乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及びアルキル付加カルボキシビニルポリマー等の油を抱える能力のある水性物質、シリコーン油用の乳化剤としてシリコーン系活性剤等が挙げられ、これらを1種以上用いることができる。

## 【0090】

アニオン性界面活性剤として、具体的には、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ロジン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸の塩、アシルグルタミン酸塩類、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられ、塩としては、アルカリ金属（ナトリウムやカリウム）塩、トリエタノールアミン塩等が挙げられる。

## 【0091】

カチオン性界面活性剤として、具体的には、アルキルアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩等が挙げられる。両性界面活性剤として、具体的には、レシチン、リン脂質等が挙げられる。

## 【0092】

ノニオン性界面活性剤として、例えばポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油及びこれらの誘導体；ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンテトラオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルモノイソステアレート、ポリオキシエチレングリセリルトリイソステアレート等のポリオキシエチレングリセリル脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンヘキシルデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキル又はアリアルエーテル等のポリオキシエチレン付加型界面活性剤のほか、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル等が挙げられる。

## 【0093】

シリコーン油用の乳化剤としては、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、グリセリルエーテル変性シリコーン等が挙げられる。

## 【0094】

本発明の乳化化粧料組成物には、ノニオン性界面活性剤を配合するのが、安定性及び使用感の点で好ましい。これらの乳化剤は、化粧料組成物中に 0.1～

15質量%、更に0.2～5質量%、特に0.3～2質量%含有するのが好ましい。

#### 【0095】

本発明の乳化化粧料組成物は、油剤を含有することが好ましい。炭化水素系油剤としては、例えば流動パラフィン、パラフィンワックス、セレシン、スクワラン等の炭化水素類；蜜ロウ、鯨ロウ、カルナバロウ等のワックス類；オリーブ油、椿油、ホホバ油、ラノリン等の天然動植物油脂；ミリスチン酸オクチルドデシル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール等のエステル油類；カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、コレステロール等の高級アルコール；脂肪酸；ジグリセライド、トリオクタン酸グリセライド等のトリグリセライド等が挙げられる。これらの炭化水素系油剤は、化粧料組成物中に0.5～50質量%、更に1～30質量%、特に2～15質量%配合するのが好ましい。

#### 【0096】

本発明の乳化化粧料組成物は、前記炭化水素系油剤以外にもシリコーン油を含有することが好ましい。シリコーン油としては、オクチルメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状シリコーン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の鎖状シリコーン、アミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アルコキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、アルキル変性シリコーン等の固体又は液体のシリコーン油が挙げられる。これらの内、好ましいものは、鎖状シリコーン、環状シリコーンであり、粘度（25℃）1000mm<sup>2</sup>/s以下のものが油っぽくなく好適に使用できる。これらのシリコーン油は、化粧料組成物中に0.2～30質量%、更に0.4～15質量%、特に0.8～8質量%配合するのが好ましい。

#### 【0097】

本発明の化粧料組成物は、必要により水溶性高分子を含有すると、乳化安定性が更に向上するので好ましい。ここで用いられる水溶性高分子としては、例えば



グァーガム、クインスシード、カラギーナン、ローカストビーンガム、アラビアガム、トラガカント、ペクチン、マンナン、デンプン、アルギン酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、キサンタンガム、プルランデキストラン、カードラン、コラーゲン、ケラチン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン、コンドロイチン硫酸、キチン、寒天、ゼラチン等の天然系；カチオン化セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、カルボキシメチルセルロース、デキストラン硫酸、カルボキシメチルキチン、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン等の半合成系；カルボキシビニルポリマー（ポリアクリル酸塩）、アルキル付加カルボキシビニルポリマー、アルギン酸プロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール等の合成系が挙げられる。特に好ましい水溶性高分子は、ポリアクリル酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩）である。

## 【 0 0 9 8 】

水溶性高分子の水溶性としては、25℃の水に対して1質量%以上の溶解性を持つ水溶性高分子が好ましい。この溶解性は、水溶性高分子1質量%の水溶液を光路長10mmの石英セルに入れて25℃で波長500nm光及び800nm光の透過度を測定した場合、少なくともどちらか一方が60%以上であることによって確認できる。水溶性高分子は、部分架橋体であってもよい。

## 【 0 0 9 9 】

本発明の化粧料組成物中の水溶性高分子の含有量は、0.01～5.0質量%が好ましく、0.02～3.0質量%が更に好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

本発明の化粧料組成物は、保湿剤を含有することが好ましい。このような保湿剤としては、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビトール等の多価アルコール類；乳酸ナトリウム、2-ピロリドン-5-カルボン酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム等が挙げられる。中でも、グリセリンが特に好ましい。本発明の化粧料組成物中の保

湿剤の配合量は、好ましくは 0.5～30 質量%、更に好ましくは 1～20 質量%である。

#### 【0101】

本発明の化粧料組成物には、更に化粧料成分として一般に使用されているその他の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で、化粧料組成物の形態、種類等に応じて適宜配合することができる。

#### 【0102】

かかる化粧料成分としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ポリメチルシルセスキオキサン、硫酸バリウム等の体質顔料；酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄等の無機顔料；ナイロンパウダー等の有機粉体；これら粉体をシリコーン処理、金属石けん処理、N-アシルグルタミン酸処理等の表面疎水化処理した粉体；美白剤、鎮痛消炎剤、鎮痒剤、収斂剤、皮膚軟化剤、ホルモン剤等の薬効成分；カチオン交換能を有するベントナイト、ヘクトライト、スメクタイト等の水膨潤性粘土鉱物類等の増粘剤；エタノール；その他、乳化安定剤、殺菌剤、キレート剤、紫外線防御剤、pH調整剤、防腐剤、色素類、香料等が挙げられる。

#### 【0103】

本発明の乳化化粧料組成物の粘度は、低すぎると、皮膚に塗布したときに、肌上で容易に流れ落ちてしまい、高すぎると、皮膚に塗布し塗り伸ばすのが困難となるため、1,000～500,000 mPa・s が好ましく、3,000～200,000 mPa・s が更に好ましく、8,000～80,000 mPa・s が特に好ましい。粘度は以下の方法で求めることが出来る。

#### 【0104】

##### <粘度測定法>

t 型粘度計 (brookfield 社製、モデル RVT) により、治具 D を用い、25℃ に調整した化粧料組成物を回転数 10 r/min にて測定する。

#### 【0105】

本発明の乳化化粧料組成物の pH は、人体皮膚表面の pH である弱酸性領域に近い、4～9 が好ましく、5～8 が更に好ましい。

## 【0106】

本発明の化粧料組成物は、それぞれ常法に従って製造される。

## 【0107】

## 【実施例】

特に断らない限り、以下の例における「%」は「質量%」を示す。

## 【0108】

## 合成例 1

メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）300 gとイオン交換水135 gを2 Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30%の苛性ソーダ水溶液348 gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2 g（0.4%対メタクリル酸）を24.3 gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名、デナコールEX810、長瀬化成（株）製）15.0 g（5.0%対メタクリル酸）を加え、均一に溶解した。得られた溶液を2 Lのビーカー中、シクロヘキサン1500 mlにアミノ変性シリコーン（ジーイー東芝シリコーン（株）製XF42-703、粘度（25℃）：1000 mm<sup>2</sup>/s、アミン当量：1500 g/mol）15 gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000 r/minで5分間強攪拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5 Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900 mlを入れ350 r/minで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、上記のメタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340 mlの脱水を行い、更に1300 mlのシクロヘキサンを蒸発留去後、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって376 gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られた表面疎水化吸水性ポリマー粒子の平均粒径は2.9 μmであり、吸水量は15 g/gであった。

## 【0109】

## 合成例 2

合成例 1 におけるアミノ変性シリコーン15 gの代わりに、分散安定剤である

シュガーエステル（商品名、リョートーシュガーエステル S570 と S770 の等重量混合物、三菱食品（株）製）15 g（5.0% 対メタクリル酸）を用いる以外は合成例 1 と同様にして、吸水性ポリマーを得た。得られた吸水性ポリマー 372 g を、シクロヘキサン 2000 ml にアミノ変性シリコーン（信越化学工業（株）製 KF-864、粘度（25℃）： $1700 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、アミン当量： $3800 \text{ g/mol}$ ）15 g を溶解して得られた溶液に入れ、系内を 75℃ に加熱して  $350 \text{ r/min}$  で 30 分攪拌した。次いでイオン交換水 150 g を滴下し、更に 75℃ にて 30 分攪拌した後、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名、デナコール EX810、長瀬化成（株）製）3.0 g（1.0% 対メタクリル酸）を 20 g のイオン交換水に溶解した溶液を 5 分間で滴下した。還流温度で更に 4 時間熟成を行った後、脱水管を取り付け、昇温し、100 ml の脱水を行い、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって 375 g の微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られた表面疎水化吸水性ポリマー粒子の平均粒径は  $3.0 \mu\text{m}$  で、吸水量は  $13 \text{ g/g}$  であった。

## 【0110】

## 実施例 1～2 及び比較例 1

合成例 1 で得られた吸水性ポリマー粒子を用い、下記方法で表 1 に示す組成の乳化化粧料を調製した。得られた乳化化粧料について、下記方法で性能を評価した。結果を表 1 に示す。

## 【0111】

## ＜乳化化粧料の調製法＞

200 mL の容器（以下水槽と呼ぶ）に、水、グリセリン、メチルパラベン、アクリル酸重合体、セテアレスー 20 を攪拌下で順に加えた後、75℃ に加熱した。これに水酸化ナトリウム 50% 水溶液を加えた後、デカメチルシクロシロキサンを分散媒とした合成例 1 で得られた吸水性ポリマー粒子分散液を加えた。100 mL の容器に、セテアリルアルコール、グリセリルジラウレート、ミリスチルステアレート、セチルアルコール、プロピルパラベンをとり、75℃ に加熱して溶解した。ジメチコンをこの容器に加え、ミキサーで混合した後、水槽に加えた。50 mL の容器にエタノール、シリコーン粉体、防腐剤および香料を加え攪

拌混合し、45℃まで冷却した水槽に加え攪拌後、室温まで冷却して、乳化化粧料を得た。

## 【0112】

## ＜性能評価法＞

## (1) 塗布感

試料0.5gを前腕部に塗布した時の試料ののび感を官能評価し、下記の基準に従い評価した。

○…軽く伸び、容易に前腕部全体にいきわたらせることができる

×…伸びにくいために、前腕部全体に行き渡らせることが困難である

××…塗布とともに試料が肌上を流れこぼれ落ちてしまい、塗り広げることができない。

## 【0113】

## (2) ベたつき感のなさ（乾燥時）

試料0.5gを前腕部に塗布し、10分間室温で放置し、乾燥させる。乾燥後の皮膚感触を官能評価し、下記の基準に従い評価した。

○…べとつかず、サラサラする

△…ややべとつきがある

×…かなりベタつく。

## 【0114】

## (3) ベたつき感のなさ（発汗時）

上記乾燥時のべたつき感のなさを評価後、40℃、75%RHの部屋に15分入り発汗した。発汗後の皮膚感触を官能評価し、下記の基準に従い評価した。

○…べとつかず、サラサラする

△…ややべとつきがある

×…かなりベタつく。

## 【0115】

## (4) 乾燥後の白残りのなさ

上記発汗時のべたつき感のなさを評価後、肌上の白残りの有無を評価した。

○…白残りなし

△…白残り若干あり

×…白残りあり

【 0 1 1 6 】

【表 1】

		実施例		比較例
		1	2	1
乳 化 化 粧 料  ( g )	精製水	73.41	78.41	81.43
	グリセリン	4.50	4.50	4.50
	メチルパラベン	0.20	0.20	0.20
	アクリル酸重合体* <sup>1</sup>	0.05	0.05	0.05
	セテアレスー20* <sup>2</sup>	0.62	0.62	0.62
	水酸化ナトリウム50%水溶液	0.04	0.04	0.04
	合成例1の吸水性ポリマー の分散液* <sup>3</sup>	6.60	6.60	0.00
	セテアリアルアルコール* <sup>4</sup>	0.56	0.56	1.60
	グリセリルジラウレート	1.85	1.85	1.85
	ミリスチルステアレート	0.76	0.76	2.17
	セチルアルコール	0.61	0.61	1.74
	プロピルパラベン	0.10	0.10	0.10
	ジメチコン* <sup>5</sup>	0.50	0.50	0.50
	エタノール	4.50	4.50	4.50
	シリコーン粉体* <sup>6</sup>	5.00	0.00	0.00
	防腐剤	0.40	0.40	0.40
	香料	0.30	0.30	0.30
粘 度 (mPa・s)		32,000	28,000	15,000
評 価 結 果	塗布感	○	○	○
	べたつき感のなさ(乾燥時)	○	○	△
	べたつき感のなさ(発汗時)	○	○	×
	乾燥後の白残りのなさ	○	○	○

【 0 1 1 7 】

注)

\*1: グッドリッチ社製 カーボボール 9 8 1

\*2: クローダ社製 INCROPOL CS-20 (ポリオキシエチレン (EO) 2

0 モル付加) セチルノステアリルエーテル)

\*3: 合成例1の吸水性ポリマー粒子: D5 (デカメチルシクロシロキサン、SH-245、東レダウコーニングシリコン社製) = 60:40 (質量比) の分散液

\*4: プロクター&ギャンブル社製 TA-1618 (セチルアルコールとステアリルアルコールの混合物)

\*5: ジメチルポリシロキサン (200cs)

\*6: ジーイー東芝シリコン (株) 製、トスパール2000B

以下に処方例を示す。

【0118】

処方例1: 乳化化粧料

<組成>

精製水	64.58%
グリセリン	4.50
メチルパラベン	0.20
アクリル酸重合体 <sup>*1</sup>	0.05
セテアレス-20 <sup>*2</sup>	0.62
水酸化ナトリウム50%水溶液	0.04
合成例1の吸水性ポリマーの分散液 <sup>*3</sup>	16.50
セテアリルアルコール <sup>*4</sup>	0.28
グリセリルジラウレート	1.85
ミリスチルステアレート	0.38
セチルアルコール	0.20
プロピルパラベン	0.10
ジメチコン <sup>*5</sup>	0.50
エタノール	4.50
シリコン粉体 <sup>*6</sup>	5.00
防腐剤	0.40
香料	0.30

注) \*1~\*6は表1と同じ。

【0119】

処方例2：乳化化粧品

<組成>

精製水	73.41%
グリセリン	4.50
メチルパラベン	0.20
アクリル酸重合体*1	0.05
セテアレスー20*2	0.62
水酸化ナトリウム50%水溶液	0.04
合成例2の吸水性ポリマーの分散液*7	6.60
セテアリルアルコール*4	0.56
グリセリルジラウレート	1.85
ミリスチルステアレート	0.76
セチルアルコール	0.61
プロピルパラベン	0.10
ジメチコン*5	0.50
エタノール	4.50
シリコーン粉体*6	5.00
防腐剤	0.40
香料	0.30

注)

\*1、\*2、\*4~\*6は表1と同じ

\*7：合成例2の吸水性ポリマー粒子：D5=60：40（質量比）の分散液

【0120】

【発明の効果】

本発明の乳化化粧品は、水で膨潤した表面疎水化吸水性ポリマー粒子を含有するため、肌に塗布後、乳化化粧品中の表面疎水化吸水性ポリマー粒子から水が蒸散することで、表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水力が回復し、吸汗性が生じ



ると考えられる。表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸汗後もべたつかず、感触的に好ましい。従って、本発明の乳化化粧料は、保湿感を有しながら、汗によるべたつきを防ぐことができ、好ましい使用感を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保湿感を有しながら、制汗作用のある乳化化粧品組成物の提供。

【解決手段】 表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び水を含む、乳化化粧品組成物、特に制汗剤用の乳化化粧品組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社
  
2. 変更年月日 2003年 4月18日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社